

1/1 WPAT

(C) Thomson Derwent

Title *Moulded prod. of silica and calcium carbonate - by hydrothermal prodn. of calcium silicate then forced carbonation in pres.*

Patent Data

Patent Family JP51125414 A 19761101 DW1976-51 * JP80023787 B 19800625 DW1980-29

Priority n° 1975JP-0036297 19750325

Covered countries 1

Publications count 2

Abstract

Basic Abstract

JP51125414 A Moulded calcium silicate is prepared by the settling process wherein calcareous raw material and siliceous raw material are subjected to the hydrothermic synthetic reaction after gelatinizing the raw materials and moulding, or by the stirring process wherein the slurry obtd. by suspending the raw materials in water and stirring in an autoclave under pressure, is moulded and dried. When the moulded calcium silicate is forcibly carbonated in the presence of water, the habit of the calcium silicate is not substantially changed, and calcium silicate is converted to pseudocrystalline silica gel and superfine calcium carbonate. The form of the moulded product is not substantially changed, because pseudocrystalline silica gel keeps the form of the moulded product even against the action of acid such as hydrochloric acid, and crumbling or shrinkage of the form of the moulded prod. does not occur. The prod. may be suitably used to heat insulating material and fire resisting material.

Patentee, Inventor

Patent assignee (OSAP-) OSAKA PACKING SEIZOSHO KK

IPC C01B-033/16 C01F-011/18 C04B-015/02 C04B-021/00

Accession Codes

Number 1976-94982X [51]

Codes

Manual Codes CPI: L02-C02 L02-D

Derwent Classes L02

Updates Codes

Basic update code 1976-51

Equiv. update code 1980-29

BEST AVAILABLE COPY



特 許 願 書

昭和 50 年 3 月 25 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 シリカ-炭酸カルシウム複合成形体の製造方法

2. 発明者 岐阜市長森北一色 1902
高 橋 隆
(ほか3名)

3. 特許出願人 大阪市浪速区大田町1丁目12番地
株式会社 大阪バツキング製造所

4. 代理人 代表者 楠 木 克 己
大阪市東区平野町2の10 平和ビル 電話大阪(203)0941 番
(5685) 井 理 士 三 枝 八 郎
(ほか1名)

5. 添附書類の目録

- (1) 委 任 状 1 通
- (2) 願 書 副 本 1 通
- (3) 明 細 書 1 通
- (4) 図 面 1 通

明 細 書

発明の名称 シリカ-炭酸カルシウム複合成形体の製造方法

特許請求の範囲

1 珪酸カルシウム系成形体を水分の存在下に強制的に炭酸化して該成形体を構成する珪酸カルシウムをその晶癖を実質的に変化させることなく偽結晶質シリカゲルと極微細炭酸カルシウムとに転化せしめることを特徴とするシリカ-炭酸カルシウム複合成形体の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は実質的に偽結晶質シリカゲルと極微細炭酸カルシウムとから成る新規な成形体の製造方法に関する。

本発明に於ける偽結晶質シリカゲルとは、形態

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-125414

⑬公開日 昭51.(1976)11. 1

⑫特願昭 50-36297

⑭出願日 昭50.(1975)3. 25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7203 41

2121 41

6953 41

⑮日本分類

22 E2

15 F131.1

15 H22

⑯ Int. Cl³

C04B 21/00

C01B 33/16

C01F 11/18

に於いて結晶性珪酸カルシウムの晶癖と実質的に変化のない晶癖を有する非晶質シリカゲルを意味するものとする。

従来珪酸カルシウム系成形体は、鋳型成形法、プレス成形法、抄造法等各種の方法により得られ、軽いこと、強度が大きいこと、耐火性、断熱性に優れていること等の特徴的な性質を有するところから、保温断熱材、耐火建材等として広範に使用されている。

しかしながら上記珪酸カルシウム系成形体は、耐酸性に乏しく耐酸性の要求される用途には使用し得ないという最大の欠点を有する。

本発明者らは、上記珪酸カルシウム系成形体の有する欠点を改良するべく種々研究を重ねてきた。その過程に於いて、上記成形体を積極的に炭酸化

する場合には、該成形体を構成する珪酸カルシウムは炭酸ガスと反応してシリカゲルと炭酸カルシウムに転化されるにもかかわらず、該成形体の形状は実質的に変化せず、しかもその強度を保持し、更にかくして得られる成形体は酸による形状の崩壊やその強度の低下も全く認められないという事実を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は珪酸カルシウム系成形体を水分の存在下に強制的に炭酸化して該成形体を構成する珪酸カルシウムをその晶餅を実質的に変化させることなく偽結晶質シリカゲルと極微細炭酸カルシウムとに転化せしめることを特徴とするシリカ-炭酸カルシウム複合成形体の製造方法に係る。

本発明により得られる成形体は、出発材料とする珪酸カルシウム成形体に比し該成形体を構成す

る物質が相違するにもかかわらず、その結晶の大きさ、形状等に於いて変化がなく従ってこれは出発材料とする珪酸カルシウム系成形体の特性をそのまま保持し、断熱材、耐火建材等に有利に使用できる。しかも本発明の成形体は、之を構成する物質が原料とする珪酸カルシウム系成形体を構成する珪酸カルシウムの晶餅を実質的に変化させることなく偽結晶質シリカゲル及び該偽結晶質シリカゲルに付着して存在する極微細な炭酸カルシウム結晶とに転化せしめられているため、塩酸等の酸によっても上記偽結晶質シリカゲルがその結晶形状をそのまま保持し、従って本発明の成形体は崩壊もしくは縮み等を引き起すおそれがない。更に本発明成形体は、之を構成する偽結晶質シリカゲルが吸着力が強かつ極めて多孔質でその比表

面積が著顕に向上せしめられているため、脱水剤、乾燥剤、吸着剤、汚過剤、触媒担体として用い得る利点がある。加えて本発明の成形体は、上記の通りシリカゲルと極微細炭酸カルシウムから実質的になるものであるため、之等が用い得る分野にも適用できる。

本発明方法に於いて出発材料とする珪酸カルシウム系成形体としては、その製造方法やこれを構成する珪酸カルシウムの結晶化度、結晶系等にかかわらず珪酸カルシウムを主成分とする各種の成形体がいずれも使用できる。該珪酸カルシウム系成形体の製造方法としては代表的には例えば、珪酸原料と石灰原料とをゲル化させた後成形して水熱合成反応させる所謂静置法や珪酸原料と石灰原料とを水に懸濁せしめて後オートクレー

中で加圧下に攪拌して得られるスラリーを成形乾燥せしめる等の所謂攪拌法が知られている。上記に於ける各原料としては、広く各種のものが使用できる。例えば珪酸原料としては、天然無定形珪酸、珪砂、珪礫土、クレイ、スラグ、白土、フライアッシュ、パーライト、パーミュキュライト、ホワイトカーボン、シリコンダスト等の珪酸分を主成分とする各種のものを、また石灰原料としては例えば生石灰、消石灰、カーバイト残渣、セメント等石灰分を主成分とする各種のものを夫々例示することができ、これらは単独で又は二種以上混合して使用できる。これ等各原料は何ら限定されないが $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ のモル比を0.5~3.5:1程度の範囲とするのがよい。また上記攪拌法に於いて使用される水量は、広い範囲に亘って変化させ

得るが一般には原料固形分の合計重量に対して
3.5 ~ 2.5 倍程度とするのがよい。該攪拌法に於ける反応温度は水蒸気圧の飽和温度であり、通常0.5 ~ 2.0 時間程度で反応は完結する。かくして上記 $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ のモル比、反応圧力、温度、時間等に応じてリーノトライト、トベルモライト、ジャイロライト、準結晶質珪酸カルシウム (CSH_n) 等各種結晶化度の異なる珪酸カルシウムスラリーが得られる。該珪酸カルシウムスラリーは次いで例えばプレス脱水等の通常の成形手段により成形され、所望とする成形体とすることができる。本発明では、また上記の如くして得られる成形体を例えば1000℃程度以上で焼成し、その形状を変化させることなく之を構成する結晶をワラストナイトとしたワラストナイトの成形体もまた原料成

形体として使用できるものである。更に本発明では、上記珪酸カルシウム水和物もしくは無水物の結晶乃至準結晶を主体とし、之に例えば石棉、岩綿、ガラス繊維、セラミックファイバー等の無機繊維、ナイロン、ビニロン、パルプ、天然繊維等の有機繊維、ステンレスファイバーや金属繊維、炭素繊維等の補強材やアルミナリル、コロイダルシリカ、粘土、セメント、着色料等の適当な添加材の1種以上が配合された成形体もまた原料成形体として使用できるものである。

本発明に於いては上記珪酸カルシウムを主成分とする成形体を水分の存在下に強制的に炭酸化することを必須とする。該炭酸化は、上記珪酸カルシウム系成形体を水分の存在下に炭酸ガスと接触せしめることにより行なわれる。これは通常上記

成形体を適当な容器に入れ、高圧度下乃至湿潤雰囲気下に、該容器中に炭酸ガスを導入することにより、更には珪酸カルシウム系成形体を水中もしくは炭酸水中に浸漬後之に炭酸ガスを導入する等の方法により実施できる。この炭酸化は系内に炭酸ガスを導入する限り常温、常圧下に於いても充分進行するが好ましくは加圧下に行なうのがよく、これにより炭酸化の速度が一層早くなり短時間で反応を完結することが可能となる。また上記珪酸カルシウム成形体を水中に浸漬して炭酸化処理を行なう場合には、反応系を攪拌することによっても炭酸化速度を早めることができる。この炭酸化の速度は原料成形体を構成する珪酸カルシウムの結晶化度によって若干異なるが、例えばリーノトライト結晶から成る成形体を炭酸化する場合には、水

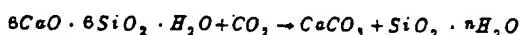
分添加量がリーノトライト重量に対し2 ~ 8 倍程度とすることにより4 ~ 10 時間程度で反応が完結する。また該水分の添加量を5 倍とし反応系を2 kg/cm² (ゲージ圧) に加圧すれば、反応は通常1 時間前後で完結し、この加圧条件を3 kg/cm² (ゲージ圧) とすれば30 分程度という極めて短時間で反応が完結することが認められている。

かくして成形体を構成する珪酸カルシウムはその晶癖を実質的に変化させることなく偽結晶質シリカゲルと炭酸カルシウムの微粒結晶とに転化される。即ち珪酸カルシウム結晶の骨格構造をなす SiO_4 四面体の連鎖構造をそのまま保持し、該連鎖構造によって結晶形態を保持した偽結晶質シリカゲルと、該偽結晶質シリカゲルに付着して存在する極微細炭酸カルシウムとが生成するのである。

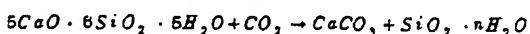
従って本発明により得られる成形体は、之を構成する物質がシリカゲルと炭酸カルシウムとに転化せしめられているため珪酸カルシウムが有する耐酸性及び耐薬品性に劣るという欠点はなく、しかもその形状は原料とする珪酸カルシウム成形体と実質的に変化せず、その強度も全く損なわれないという利点がある。

本発明に於ける上記炭酸化反応を原料とする珪酸カルシウムの結晶の種類により反応式で示せば次の通りとなる。

Ⅰ) ソーノトライトの場合



Ⅱ) トベルモライトの場合



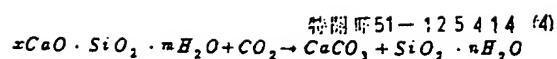
Ⅲ) CSHゲル

のみが認められる。之等のことは、 CaO/SiO_2 のモル比を 0.83 としたトベルモライト結晶及び CaO/SiO_2 のモル比を 1.35 とした準結晶質珪酸カルシウム水和物についても同様に観察されている。更に上記の如く生成するシリカゲル ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、105℃乾燥後でも結合水として存在する H_2O を有し、この H_2O は通常約 4~7% の重量比で存在し、およそ 800℃迄で脱水する性質を有する。このことから該シリカゲルがシラノール基から成るシリカゲルであることが確認される。

以下本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げる。

実施例 1

生石灰 48 重量部、珪石粉 52 重量部及び水 1200 重量部を混合した後オートクレーブに入れ



上記Ⅰ)、Ⅱ) 及びⅢ) で示される反応式により偽結晶質シリカゲルと複合細炭酸カルシウムとが得られるという事実は、電子顕微鏡観察、X線回折、電子線回折及び化学分析結果等から確認される。即ち例えばソーノトライト結晶から成る珪酸カルシウム成形体を本発明に従って炭酸化した場合、20000 倍の電子顕微鏡写真観察の結果、結晶の縦に対し長軸方向に長い即ち短長度が大なるソーノトライトの特徴的な短冊状結晶の晶縁がそのまま残存し且つ直径約 500 Å の丸味を帯びた粒子及び直径約 1000 Å 以上の菱形状の粒子が認められる。またこれを X 線回折及び電子線回折の結果ソーノトライトの回折線は消失し全く認められず、炭酸カルシウムの一種のカルサイトの回折線

200℃、15 kg/cm² の飽和水蒸気圧下で 5 時間攪拌しながら水熱反応せしめソーノトライト結晶 ($8\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のスラリーを得た。該スラリー 1200 重量部に、石綿 7 重量部、粘土 10 重量部及びセメント 10 重量部を混合し成形体を得た。この成形体の破断面の 600 倍走査型電子顕微鏡写真を第 1 図に示す。

次いで上記で得たソーノトライト結晶の成形体を濡れたまま炭酸ガスの加圧 (3 kg/cm²) 雰囲気中で炭酸化を 30 分間行ない、その後 120℃で 24 時間乾燥して本発明シリカ-炭酸カルシウム複合成形体を得た。この成形体の破断面の 600 倍走査型電子顕微鏡写真結果を第 2 図に示す。また第 3 図に該成形体を構成する一次粒子の 20000 倍電子顕微鏡写真を示す。第 1 図及び第 2 図より炭

酸化の前後に於いて成形体を構成する結晶の二次粒子の形態に於いて何らの変化も認められないことが明らかである。

上記の如く炭酸化して得た本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合成形体の諸物性を下記第1表に示す。第1表には比較のため炭酸化前のソーノトライト結晶から成る成形体の諸物性を併記する。

第 1 表

物 性	本発明シリカ-炭酸カルシウム複合成形体	ソーノトライト成形体
嵩 比 重 (ρ/cm^3)	0.22	0.17
圧 縮 強 度 (R_c/cm^2)	14.3	8.2
1000℃3時間加熱後の残存線収縮率 (%)	1.1	1.2
熱 伝 導 率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.047	0.045

上記第2表に示す如く本発明成形体はソーノトライト成形体とは異なり酸に対する形状安定性に優れていた。この酸に浸漬後の本発明成形体の破断面の800倍電子顕微鏡写真を第4図に示す。

実施例 2

珪酸カルシウム結晶から成る軽量発泡コンクリート (ALC) の市販品を、実施例1と同様に炭酸化せしめ、本発明成形体を得た。その耐酸腐蝕試験を6N塩酸を用い実施例1と同様に行なった結果を下記第3表に示す。

第 3 表

	カルサイト生成量 (%)	耐酸試験による亀裂発生時間 (hr)
未処理 ALC	5	0.5
炭酸化処理後 (本発明品)	100	ガス発生は認められたが24時間後変化なし

特開昭51-125414 (5)

上記本発明シリカ-炭酸カルシウム複合成形体とソーノトライト成形体とを各種の酸に浸漬し、酸に対する腐蝕試験を行なった。その結果を下記第2表に示す。尚第2表に於いて用いた各種酸の濃度は各々1Nとする。

第 2 表

酸の種類	酸に対する腐蝕性	
	本発明成形体	ソーノトライト成形体
硝 酸	ガスの発生は認められたが、24時間後も外形に変化はなかった。	10分程度で0.5mm径の気孔発生、1時間後に崩壊
炭 酸	(同 上)	(同 上)
鹽 酸	(')	10分程度で亀裂発生し崩壊
過塩素酸	(')	10分程度で0.5mm径の気孔発生、1時間後に崩壊
塩 酸	(')	(同 上)

尚表中カルサイト生成率は試料中のCaOがCaCO₃に変化している比率を示す。

実施例 3

珪酸カルシウム系保温材 (CaO/SiO₂ モル比 = 0.8、嵩比重0.21、石綿10%含有) を実施例1と同様に炭酸化して本発明成形体とした。これを実施例2と同様に耐酸腐蝕試験を行なった結果は下記第4表の通りである。

第 4 表

	カルサイト生成率 (%)	耐酸試験による亀裂発生時間 (hr)
未処理保温材	25	0.1~0.15
炭酸化処理後 (本発明品)	100	ガス発生は認められたが24時間後変化なし

尚表中カルサイト生成率 (%) は第3表に於けると同じ意味を有する。

第 1 図



第 2 図



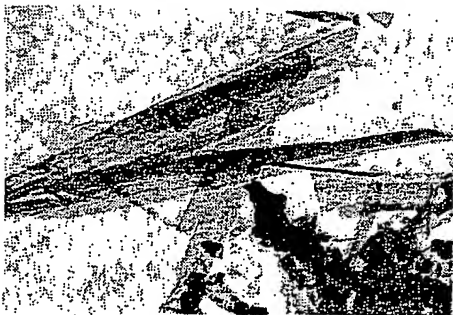
図面の簡単な説明

第1図は実施例1に於いて出発材料とする珪酸カルシウム成形体の破断面の600倍走査型電子顕微鏡写真、第2図は実施例1で得た本発明シリカ-炭酸カルシウム複合成形体の破断面の600倍走査型電子顕微鏡写真、第3図は上記第2図に示される成形体を構成する一次粒子の20000倍電子顕微鏡写真及び第4図は上記第2図に示される成形体を塩酸浸漬後の600倍走査型電子顕微鏡写真を示す。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 八 郎
(ほか 1名)

第 3 図



6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

岐阜県本巣郡穂積町野田新田3900-8

水 野 克 明

岐阜県本巣郡穂積町稲里201-4

滝 川 敏

岐阜県本巣郡穂積町稲里201-4

北 村 新 蔵

(2) 代 理 人

手続補正書 (自発)

昭和51年6月25日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示
昭和50年特許願第36297号
2. 発明の名称
シリカ-炭酸カルシウム複合成形体の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
- 住 所 〒545-0001 大阪市浪速区大國町1丁目12番地
名 称 株式会社 大阪パッキング製造所
4. 代理人
大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06 203 094109
(521) 弁 理 士 三 枝 英
5. 補正命令の日付
自 発
6. 補正の対象
明細書中「発明の詳細な説明」の項
7. 補正の内容

別紙添附の通り

当筆頭代理人、弁理士三枝八郎に就ては死亡により昭和50年6月6日登録抹消済であります。

- (2) 明細書第6頁第1行「加圧下……スラリーを」とあるを「攪拌下加圧下に水熱合成反応させ、得られる結晶スラリーを脱水」と訂正する。
- (3) 明細書第13頁第1行「のみ」とあるを「のみ、場合によつては該カルサイトと他の炭酸カルシウム例えばベテライトの回折線」と訂正する。
- (4) 明細書第13頁第4～5行「観察されている。」とあるを次の通り訂正する。
「観察される。即ちトベルモライト系成形体を用いた場合は、トベルモライトの特徴的薄板状結晶と同一の形態を有する偽結晶質シリカゲルと之に付着して存在し約500Åの径を有する極微細炭酸カルシウムとにより構成された本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合成

特開昭51-125414 (7)

補正の内容

- (1) 明細書中次の記載を下記正誤表の通り訂正する。

頁	行	誤	正
2	1	結晶性炭酸カルシウム	硫酸カルシウム結晶
5	1	著願	顕著
8	6	ステンレスファイバ	ステンレススチールファイバー
9	11	反応系を攪拌	攪拌操作を採用
11	15	CSH _n ゲル	CSH _n ゲルの場合
12	9	短長度	長短度
12	15	一種の	一種である
14	5	混合し	混合後プレス脱水成形し、
15	1	の二次	二次

形体が得られ、CSH_nゲルからなる成形体を出発原料とすれば、該CSH_nゲルの極めて細い繊維状形態を保持した偽結晶質シリカゲルと之に付着して存在する極微細炭酸カルシウムとにより構成された本発明の複合成形体が収得できる。」

- (5) 明細書第15頁記載の第1表中物性の欄において「1000℃3時間加熱後の残存収縮率(%)」とあるを「1000℃3時間加熱後の線収縮率(%)」と訂正する。

(以上)